

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-160647

(43)Date of publication of application : 03.06.2003

(51)Int.Cl.

C08G 61/12
C08G 73/00
H01G 9/028

(21)Application number : 2001-360189

(71)Applicant : TAYCA CORP

(22)Date of filing : 27.11.2001

(72)Inventor : TOZAWA MASAOKI
SUGIHARA RYOSUKE
KITAMURA KOHEI

(54) CONDUCTIVE POLYMER AND SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a conductive polymer excellent in conductivity and heat resistance, and to provide a solid electrolytic capacitor having high reliability in high temperature and high humidity conditions using the conductive polymer as a solid electrolyte.

SOLUTION: The conductive polymer comprises at least one sulfonic acid as a dopant selected from an alkoxy benzenesulfonic acid, an alkoxy naphthalenesulfonic acid and an alkoxy tetralinsulfonic acid including one or more 1-18C alkoxy groups and one or more sulfonic groups. The monomers for synthesizing above conductive polymer preferably include at least one or more monomers selected from pyrrole, thiophene, aniline and derivatives thereof. The solid electrolytic capacitor is composed by using the above conductive polymer as a solid electrolyte.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-160647

(P2003-160647A)

(43) 公開日 平成15年6月3日(2003.6.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 G 61/12		C 0 8 G 61/12	4 J 0 3 2
73/00		73/00	4 J 0 4 3
H 0 1 G 9/028		H 0 1 G 9/02	3 3 1 G

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-360189(P2001-360189)

(22) 出願日 平成13年11月27日(2001.11.27)

(71) 出願人 000215800

テイカ株式会社

大阪府大阪市大正区船町1丁目3番47号

(72) 発明者 戸澤 正明

大阪市大正区船町1丁目3番47号 テイカ株式会社内

(72) 発明者 杉原 良介

大阪市大正区船町1丁目3番47号 テイカ株式会社内

(74) 代理人 100078064

弁理士 三輪 鐵雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性高分子およびそれを用いた固体電解コンデンサ

(57) 【要約】

【課題】 導電性が優れ、しかも耐熱性が優れた導電性高分子を提供し、かつ、その導電性高分子を固体電解質として用いて高温・高湿条件下における信頼性の高い固体電解コンデンサを提供する。

【解決手段】 炭素数が1~18のアルコキシル基を一つ以上含有し、かつ一つ以上のスルホン基を含有するアルコキシベンゼンスルホン酸、アルコキシナフタレンスルホン酸およびアルコキシテトラリンスルホン酸から選ばれる少なくとも一つ以上のスルホン酸をドーパントとして含有させて導電性高分子を構成する。上記導電性高分子の合成用モノマーとしては、ピロール、チオフェン、アニリンおよびそれらの誘導体から選ばれる少なくとも一つ以上が好ましい。そして、上記導電性高分子を固体電解質として用いて固体電解コンデンサを構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭素数が 1～18 のアルコキシル基を一つ以上含有し、かつ一つ以上のスルホン基を含有するアルコキシベンゼンスルホン酸、アルコキシナフタレンスルホン酸およびアルコキシテトラリンスルホン酸から選ばれる少なくとも一つ以上のスルホン酸をドーパントとして含むことを特徴とする導電性高分子。

【請求項 2】 導電性高分子合成用のモノマーが、ピロール、チオフェン、アニリンおよびそれらの誘導体から選ばれる少なくとも一つ以上である請求項 1 記載の導電性高分子。

【請求項 3】 アルコキシル基の炭素数が 1～5 である請求項 1 記載の導電性高分子。

【請求項 4】 請求項 1～3 に記載の導電性高分子を固体電解質として用いたことを特徴とする固体電解コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、導電性高分子およびその導電性高分子を固体電解質として用いた固体電解コンデンサに関する。

【0002】

【従来の技術】 導電性高分子は、その高い導電性により、アルミニウムコンデンサ、タンタルコンデンサなどの固体電解コンデンサの固体電解質などに用いられている。

【0003】 そのような用途における導電性高分子としては、ピロール、チオフェン、アニリンまたはそれらの誘導体を化学酸化重合または電解酸化重合することによって合成したものが用いられている。

【0004】 酸化重合を行う際のドーパントには、主に有機スルホン酸が用いられ、それらの中でも特に芳香族スルホン酸が多用されている。

【0005】 しかしながら、芳香族スルホン酸の出発材料であるアルキルベンゼンのアルキル鎖は、長鎖の場合、混合アルキルであって単一化合物として一定していないので、得られる導電性高分子の導電性がばらつく原因となる。例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸（分子量 326）のように単一分子量であっても、構造異性体の存在が電気特性に影響する。また、長鎖アルキル基を有する長鎖型芳香族スルホン酸は、分子サイズが大きいため、ドーピングしづらく、結果として初期重合段階では十分な導電性が得られない。

【0006】 一方、短鎖型芳香族スルホン酸、例えばベンゼンスルホン酸（分子量 158）やトルエンスルホン酸（分子量 172）は、分子サイズが小さく、ドーピングしやすいので初期重合段階では良好な導電性が得られるものの、その小さい分子サイズのため、脱ドーピングが起こりやすく、特に高温・高湿条件下で放置した場合には、顕著な導電性の低下が認められる。

【0007】 上記のような状況から、初期重合段階で良好な導電性が得られ、しかも高温・高湿条件下で放置しても大きな導電性の低下が認められず、導電性のばらつきが少ない導電性高分子を構成することができるドーパントが求められている。

【0008】 そこで、上記のような要求に応えるべく、導電性高分子用ドーパントとして、Chemistry Letters, 1996, 253～, Shinji Takeoka, et. al. に OH 基が付いた芳香族スルホン酸を用いて、電解酸化重合により導電性高分子を形成することが提案されている。しかしながら、一般的に上記のような芳香族スルホン酸は、乳化力が弱く、モノマーを完全に乳化できないため、均一な導電性高分子を合成することができないという問題があった。また、乳化力を高めるため、別途アルキル基を付加することも考えられるが、反応が繁雑になり、かつ経済的ではない。

【0009】 また、化学酸化重合の場合、酸化剤としてアルコキシル基の付いた芳香族スルホン酸を遷移金属塩、例えば第二鉄塩や第二銅塩に仕上げる必要があるが、水酸基またはカルボキシル基が付いた芳香族スルホン酸鉄は、キレート作用が強いため、均一な鉄塩を調製することができなかった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記のような従来技術における問題点を解決し、導電性が優れ、しかも耐熱性が優れた導電性高分子を提供し、かつ、それを固体電解質として用いて高温・高湿条件下での信頼性の高い固体電解コンデンサを提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、炭素数 1～18 のアルコキシル基を一つ以上含有し、かつ一つ以上のスルホン基を含有するアルコキシベンゼンスルホン酸およびアルコキシナフタレンスルホン酸およびアルコキシテトラリンスルホン酸から選ばれる少なくとも一つ以上のスルホン酸をドーパントとして含む導電性高分子が、導電性が優れ、しかも耐熱性が優れていて、上記課題を解決できる特徴を有していることを見出した。

【0012】

【発明の実施の形態】 上記炭素数が 1～18 のアルコキシル基を一つ以上含有し、かつ一つ以上のスルホン基を含有するアルコキシベンゼンスルホン酸、アルコキシナフタレンスルホン酸およびアルコキシテトラリンスルホン酸から選ばれる少なくとも一つ以上のスルホン酸としては、アルコキシル基の炭素数が 1～5 のものが好ましく、その具体例としては、例えば、メトキシベンゼンスルホン酸、エトキシベンゼンスルホン酸、ブトキシベンゼンスルホン酸、ペントキシベンゼンスルホン酸、メト

キシナフタレンスルホン酸、エトキシナフタレンスルホン酸、ブトキシナフタレンスルホン酸、ペントキシナフタレンスルホン酸、メトキシテトラリンスルホン酸、エトキシテトラリンスルホン酸、ブトキシテトラリンスルホン酸、ペントキシテトラリンスルホン酸などが特に好ましいものとして挙げられる。

【0013】上記のような炭素数が1~18のアルコキシル基を一つ以上含有し、かつ一つ以上のスルホン酸基を含有するアルコキシ芳香族系化合物（ベンゼン、ナフタレン、テトラリン）のスルホン酸は、アルコキシル基を有する芳香族系化合物を濃硫酸に混合してスルホン化した後、苛性ソーダなどのアルカリ剤で中和し、晶析分離などの精製処理をすることによって合成することができる。

【0014】本発明で用いる導電性高分子合成用モノマーとしては、例えば、ピロール、チオフェン、アニリンおよびそれらの誘導体から選ばれる少なくとも1種を用いることができる。

【0015】つぎに、本発明の導電性高分子の合成および上記導電性高分子を固体電解質として用いた固体電解コンデンサについて説明する。

【0016】本発明の導電性高分子の合成にあたっては、まず、ピロール、チオフェン、アニリンおよびそれらの誘導体から選ばれる少なくとも1種の導電性高分子合成用モノマーを、上記アルコキシベンゼンスルホン酸、アルコキシナフタレンスルホン酸、アルコキシテトラリンスルホン酸などをドーパントとして用いて、化学酸化重合または電解酸化重合を行う。

【0017】化学酸化重合の場合、上記アルコキシベンゼンスルホン酸、アルコキシナフタレンスルホン酸、アルコキシテトラリンスルホン酸を遷移金属塩、例えば第二鉄塩や第二銅塩とし、それらの金属塩と導電性高分子合成用モノマーとを、有機溶媒で特定濃度となるよう、それぞれ別途あらかじめ希釈しておき、溶液同士を混合して一定時間反応させた後、洗浄、乾燥して導電性高分子を合成することができる（ここで用いているスルホン酸塩は、その遷移金属成分が導電性高分子合成用モノマーの酸化重合剤として働き、残りのスルホン酸成分は高分子マトリックス中に含有され、いわゆるドーパントの役割を果たす）。上記重合に際して用いる有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノールなどが挙げられ、洗浄の際にも上記溶媒のいずれかを用いればよい。

【0018】電解酸化重合の場合、上記アルコキシベンゼンスルホン酸、アルコキシナフタレンスルホン酸、アルコキシテトラリンスルホン酸またはその塩（ナトリウム塩、カリウム塩など）と、導電性高分子合成用モノマーとを、溶媒に溶解しておき、定電位または定電流条件下でモノマーの重合を進めて導電性高分子を合成する。この電解酸化重合に際して用いる溶媒としては、例え

ば、水、メタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノールなどが挙げられ、洗浄の際にも上記溶媒のいずれかを用いればよい。

【0019】このようにして合成された導電性高分子は、導電性が優れ、しかも耐熱性が優れている。その理由は現在のところ必ずしも明確ではないが、電解酸化重合の場合、アルコキシ芳香族系化合物のスルホン酸塩は、界面活性能があるので、モノマーを均一に乳化することができ、それによって、均一な導電性高分子が形成されて初期重合段階から優れた導電性が得られるようになるものと考えられる。

【0020】また、化学酸化重合の場合、アルコキシ芳香族系化合物のスルホン酸を遷移金属塩、例えば、第二鉄塩や第二銅塩とした場合、OH基のようにキレート作用がないため、均一な遷移金属塩を得ることができる。そして、上記アルコキシ芳香族系化合物のスルホン酸遷移金属塩を酸化重合剤として使用した場合、均一な導電性高分子が形成されるので、初期重合段階から優れた特性が得られるようになるものと考えられる。このようにして導電性高分子中に取り込まれたドーパントのアルコキシル基は、長期保存中に分解されやすく、その際、アルコキシル基がOH基に変わるので、優れた耐熱性が得られるようになるものと考えられる。

【0021】上記のように、本発明の導電性高分子は、導電性が優れ、しかも耐熱性が優れているので、コンデンサ、バッテリー、帯電防止シート、耐腐食塗料などの用途において有用である。

【0022】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例に例示のものに限定されることはない。また、実施例に先立ち、実施例の導電性高分子のドーパントとなる炭素数が1~18のアルコキシル基を一つ以上含有し、かつ一つ以上のスルホン酸を含有するアルコキシベンゼンスルホン酸、アルコキシナフタレンスルホン酸およびアルコキシテトラリンスルホン酸から選ばれる少なくとも一つ以上のスルホン酸の合成例を合成例1~3として示す。なお、以下において、溶液や分散液などの濃度を示す%は質量基準によるものである。

【0023】合成例1

室温下で攪拌しながら、98%硫酸560gをメトキシベンゼン600gに滴下した。上記硫酸の滴下後、反応液の温度を75℃に上げ、その温度を保ちながら3時間攪拌した。反応終了後、500gの蒸留水を加え、エーテル200gを添加し、2層分離した下層部分のみを取り出し、さらに蒸留による濃縮と水の添加を2度繰り返して、未反応のメトキシベンゼンを除去することにより、メトキシベンゼンスルホン酸を得た。さらに2mol/lの水酸化ナトリウムにより中和してメトキシベンゼンスルホン酸のナトリウム塩も得た。

【0024】合成例2

メトキシベンゼンに代えてにエトキシベンゼン678gを用いた以外は、実施例1と同様の操作を行い、エトキシベンゼンスルホン酸を得た。

【0025】合成例3

メトキシベンゼンに代えてメトキシナフタレン878gを用いた以外は、実施例1と同様の操作を行い、メトキシナフタレンスルホン酸およびそのナトリウム塩を得た。

【0026】実施例1

室温下、1000mlの蒸留水に $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を108.6g(0.2mol)溶解して調製した溶液を激しく攪拌しながら、その中に5mol/lの水酸化ナトリウム水溶液をゆっくりと添加してpH7に調整した後、遠心分離により上澄みを取り除いて水酸化第二鉄の沈殿を得た。余分の水溶性塩を取り除くため、4000mlの蒸留水に上記水酸化第二鉄の沈殿を分散させた後、遠心分離で上清を取り除く操作を2回繰り返した。得られた水酸化第二鉄の沈殿を500gのノルマルブタノールに分散させた。

【0027】これとは別に、合成例1で得たメトキシベンゼンスルホン酸203gをあらかじめ500gのノルマルブタノールにそれぞれ溶解しておき、その溶液に上記方法で調製した水酸化第二鉄の分散液を添加した。室温下、12時間かきまぜて反応させた後、蒸留して濃度50%のメトキシベンゼンスルホン酸第二鉄塩のノルマルブタノール溶液を得た。

【0028】上記メトキシベンゼンスルホン酸第二鉄塩を濃度が0.5mol/lになるようにn-ブタノールを添加して濃度調整した後、その溶液に3,4-エチレンジオキシチオフェンを濃度が0.5mol/lになるように添加し、充分にかき混ぜ、上記メトキシベンゼンスルホン酸第二鉄塩を酸化剤として、3,4-エチレンジオキシチオフェンの化学酸化重合を開始させ、それを直ちに、3cm×5cmのセラミックプレート上に180μl滴下した。そして、そのセラミックプレート上で湿度55%、温度25℃で12時間重合した後、エタノール中に上記プレートをその上に形成された重合物膜と共に入れ、洗浄し、130℃で30分間乾燥した。乾燥後、上記プレートに1.5tの荷重をかけたまま5分間放置して、膜厚を均等にした後、その重合物であるポリエチレンジオキシチオフェンの電導度を4探針方式の電

導度測定器(三菱化学社製のMCP-T600)により測定した。その結果を後記の表1に示す。

【0029】実施例2

合成例1で得たメトキシベンゼンスルホン酸に代えて、合成例2で得たエトキシベンゼンスルホン酸218gを用いた以外は、実施例1と同様に3,4-エチレンジオキシチオフェンの化学酸化重合を行い、得られたポリエチレンジオキシチオフェンについて電導度を測定した。その結果を後記の表1に示す。

10 【0030】実施例3

合成例1で得たメトキシベンゼンスルホン酸に代えて、合成例3で得たメトキシナフタレンスルホン酸257gを用いた以外は、実施例1と同様に3,4-エチレンジオキシチオフェンの化学酸化重合を行い、得られたポリエチレンジオキシチオフェンについて電導度を測定した。その結果を後記の表1に示す。

【0031】比較例1

合成例1で得たメトキシベンゼンスルホン酸に代えて、p-トルエンスルホン酸186gを用いた以外は、実施例1と同様に3,4-エチレンジオキシチオフェンの化学酸化重合を行い、得られたポリエチレンジオキシチオフェンについて電導度を測定した。その結果を後記の表1に示す。

20 【0032】比較例2

合成例1で得たメトキシベンゼンスルホン酸に代えて、分岐型ドデシルベンゼンスルホン酸352gを用いた以外は、実施例1と同様に3,4-エチレンジオキシチオフェンの化学酸化重合を行い、得られたポリエチレンジオキシチオフェンについて電導度を測定した。その結果を後記の表1に示す。

30 【0033】比較例3

合成例1で得たメトキシベンゼンスルホン酸に代えて、ナフタレンスルホン酸225gを用いた以外は、実施例1と同様に3,4-エチレンジオキシチオフェンの化学酸化重合を行い、得られたポリエチレンジオキシチオフェンについて電導度を測定した。その結果を後記の表1に示す。

【0034】上記実施例1~3および比較例1~3で得たポリエチレンジオキシチオフェンの電導度を表1にドーパントと共に示す。

40 【0035】

【表1】

	電導度 (S/cm)	ドーパント
実施例 1	130	メトキシベンゼンスルホン酸
実施例 2	130	エトキシベンゼンスルホン酸
実施例 3	120	メトキシナフタレンスルホン酸
比較例 1	70	p-トルエンスルホン酸
比較例 2	30	分岐型ドデシルベンゼンスルホン酸
比較例 3	70	ナフタレンスルホン酸

【0036】表1に示すように、実施例1～3のポリエチレンジオキシチオフエンは、比較例1～3のポリエチレンジオキシチオフエンに比べて、電導度が高く、導電性が優れていた。

【0037】すなわち、メトキシベンゼンスルホン酸をドーパントとする実施例1のポリエチレンジオキシチオフエン、エトキシベンゼンスルホン酸をドーパントとする実施例2のポリエチレンジオキシチオフエンおよびメトキシナフタレンスルホン酸をドーパントとする実施例3のポリエチレンジオキシチオフエンは、p-トルエンスルホン酸をドーパントとする比較例1のポリエチレンジオキシチオフエン、分岐型ドデシルベンゼンスルホン酸をドーパントとする比較例2のポリエチレンジオキシチオフエンおよびナフタレンスルホン酸をドーパントとする比較例3のポリエチレンジオキシチオフエンより、
高い電導度を有して、導電性が優れていた。

* 【0038】つぎに、上記実施例1～3および比較例1～3のポリエチレンジオキシチオフエンについて高温貯蔵による電導度の低下率を調べた。その結果を表2に示す。その高温貯蔵試験の方法は次の通りである。

【0039】高温貯蔵試験：上記実施例1～3および比較例1～3のポリエチレンジオキシチオフエンのシートについて、前記のように電導度を測定した後、各シートを130℃の恒温槽中に貯蔵し、経時的にシートを取り出して電導度を測定して、高温貯蔵による電導度の低下率を調べた。なお、電導度の低下率は、初期電導度値（すなわち、貯蔵前に測定した電導度値）から貯蔵後の電導度値を引いた時の差を初期電導度値で割り、パーセント（％）で示した。これを式で表すと次の通りである。

【0040】

*
初期電導度値－貯蔵後の電導度値

$$\text{電導度の低下率 (\%)} = \frac{\text{初期電導度値} - \text{貯蔵後の電導度値}}{\text{初期電導度値}} \times 100$$

【0041】

※ ※ 【表2】

	電導度の低下率 (%)	
	24時間経過後	48時間経過後
実施例 1	19	30
実施例 2	20	32
実施例 3	19	28
比較例 1	40	74
比較例 2	33	58
比較例 3	27	50

【0042】表2に示す結果から明らかなように、実施例1～3のポリエチレンジオキシチオフエンは、比較例

1～3のポリエチレンジオキシチオフエンに比べて、24時間貯蔵後、48時間貯蔵後とも、電導度の低下が少

なく、耐熱性が優れていた。

【0043】すなわち、メトキシベンゼンスルホン酸をドーパントとする実施例1のポリエチレンジオキシチオフエン、エトキシベンゼンスルホン酸をドーパントとする実施例2のポリエチレンジオキシチオフエンおよびメトキシナフタレンスルホン酸をドーパントとする実施例3のポリエチレンジオキシチオフエンは、p-トルエンスルホン酸をドーパントとする比較例1のポリエチレンジオキシチオフエン、分岐型ドデシルベンゼンスルホン酸をドーパントとする比較例2のポリエチレンジオキシチオフエンおよびナフタレンスルホン酸をドーパントとする比較例3のポリエチレンジオキシチオフエンに比べて、高温貯蔵による電導度の低下が少なく、耐熱性が優れていた。

【0044】つぎに、電解酸化重合により導電性高分子を合成し、その評価をした例を実施例4～5および比較例4～6として示す。

【0045】実施例4

まず、電解酸化重合の陽極として用いる導電性高分子でコートしたセラミックプレートの作製を行った。すなわち、酸化剤としてp-トルエンスルホン酸第二鉄塩を水溶液状で用い、実施例1と同様の操作で化学酸化重合を行うことにより、ポリエチレンジオキシチオフエンでコートしたセラミックプレートを作製した。得られたセラミックプレート（すなわち、ポリエチレンジオキシチオフエンでコートしたセラミックプレート）を陽極とし、ステンレス鋼（SUS304）を陰極として以下に示すようにピロールの電解酸化重合を行った。

【0046】前記合成例1で得たメトキシベンゼンスルホン酸のナトリウム塩をあらかじめ濃度が0.04mol/lになるように純水で濃度調整した溶液に、ピロールを濃度が0.04mol/lになるように添加した。そして、上記に示した電極を用い、1mA/cmの定電流を70分かけて電解酸化重合することにより、メトキシベンゼンスルホン酸をドーパントとして取り込んだポ*

*リピロールを合成した。得られたポリピロールをエタノールにより十分に洗浄し、150℃で1時間乾燥した後、4探針方式の電導度測定器（三菱化学社製のMCP-T600）により表面抵抗を測定した。その結果を後記の表3に示す。

【0047】実施例5

合成例1で得たメトキシベンゼンスルホン酸のナトリウム塩に代えて、合成例3で得たメトキシナフタレンスルホン酸のナトリウム塩を用いた以外は、実施例4と同様にピロールを電解酸化重合し、得られたポリピロールの表面抵抗を測定した。その結果を後記の表3に示す。

【0048】比較例4

合成例1で得たメトキシベンゼンスルホン酸のナトリウム塩に代えて、p-トルエンスルホン酸のナトリウム塩を用いた以外は、実施例4と同様にピロールを電解酸化重合し、得られたポリピロールの表面抵抗を測定した。その結果を後記の表3に示す。

【0049】比較例5

合成例1で得たメトキシベンゼンスルホン酸のナトリウム塩に代えて、分岐型ドデシルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩を用いた以外は、実施例4と同様にピロールを電解酸化重合し、得られたポリピロールの表面抵抗を測定した。その結果を後記の表3に示す。

【0050】比較例6

合成例1で得たメトキシベンゼンスルホン酸のナトリウム塩に代えて、ブチルナフタレンスルホン酸のナトリウム塩を用いた以外は、実施例3と同様にピロールを電解酸化重合し、得られたポリピロールの表面抵抗を測定した。その結果を後記の表3に示す。

【0051】上記実施例4～5および比較例4～6で得たポリピロールの表面抵抗の測定結果を表3にそのドーパントと共に示す。

【0052】

【表3】

	表面抵抗 (Ω)	ドーパント
実施例4	4.9	メトキシベンゼンスルホン酸
実施例5	5.5	メトキシナフタレンスルホン酸
比較例4	7.0	p-トルエンスルホン酸
比較例5	6.5	分岐型ドデシルベンゼンスルホン酸
比較例6	11.5	ブチルナフタレンスルホン酸

【0053】表3に示すように、実施例4～5のポリピロールは、比較例4～6のポリピロールに比べて、表面

抵抗が小さく、高い電導度を有することが明らかであった。すなわち、メトキシベンゼンスルホン酸をドーパ

トとする実施例 4 のポリピロールおよびメトキシナフタレンスルホン酸をドーパントとする実施例 5 のポリピロールは、p-トルエンスルホン酸をドーパントとする比較例 4 のポリピロール、分岐型ドデシルベンゼンスルホン酸をドーパントとする比較例 5 のポリピロールおよびブチルナフタレンスルホン酸をドーパントとする比較例 6 のポリピロールに比べて、表面抵抗が小さく、導電性が優れていた。特に実施例 4～5 のポリピロールは、ブチルナフタレンスルホン酸をドーパントとする比較例 6 *

* のポリピロールに比べて、表面抵抗が小さく、導電性が優れていた。

【0054】つぎに、上記実施例 4～5 および比較例 4～6 のポリピロールについて、上記のように表面抵抗を測定した後、前記実施例 1 のポリエチレンジオキシチオフエンなどと同様に高温貯蔵試験を行い、高温貯蔵による表面抵抗の増加を調べた。その結果を表 4 に示す。

【0055】

【表 4】

	表面抵抗 (Ω)	
	24 時間貯蔵後	48 時間貯蔵後
実施例 4	11	20
実施例 5	10	18
比較例 4	50	102
比較例 5	30	58
比較例 6	14	26

【0056】表 4 に示すように、実施例 4～5 のポリピロールは、比較例 4～5 のポリピロールに比べて、24 時間貯蔵後、48 時間貯蔵後とも、表面抵抗が小さく、耐熱性が優れていた。

【0057】すなわち、p-トルエンスルホン酸をドーパントとする比較例 4 のポリピロールと分岐型ドデシルベンゼンスルホン酸をドーパントとする比較例 5 のポリピロールは、前記表 3 に示すように、貯蔵前には、メトキシベンゼンスルホン酸をドーパントとする実施例 4 のポリピロールやメトキシナフタレンスルホン酸をドーパントとする実施例 5 のポリピロールに比べて、それほど表面抵抗が大きくなかったが、高温で貯蔵した場合には、実施例 4 のポリピロールや実施例 5 のポリピロールに比べて、表面抵抗が大きく増加して、耐熱性が劣っていた。また、ブチルナフタレンスルホン酸をドーパントとする比較例 6 のポリピロールは、高温貯蔵による表面抵抗の増加はそれほど大きくなかったが、前記表 3 に示したように、貯蔵前の表面抵抗が実施例 4 のポリピロールや実施例 5 のポリピロールに比べて大きく、実施例 4 のポリピロールや実施例 5 のポリピロールのよう、優れた導電性および優れた耐熱性を兼備することができなかった。

【0058】つぎに、導電性高分子を固体電解質として用いた固体電解コンデンサを実施例 6～8 および比較例 7～9 として示す。

【0059】実施例 6～8 および比較例 7～9

アルミニウム箔の表面をエッチング処理した後、化成処理を行い、誘電体皮膜を形成した陽極箔と陰極箔としてのアルミニウム箔とをセパレータを介して巻回してコンデンサ素子を作製した。そして、このコンデンサ素子のセパレータ部分に 3, 4-エチレンジオキシチオフエンを含浸させ、さらに実施例 1～3 および比較例 1～3 の過程で得られたそれぞれのスルホン酸の第二鉄塩をそれぞれ別々に含浸させ、60℃で 2 時間加熱することによりポリエチレンジオキシチオフエンからなる固体電解質層を形成した。そして、それを外装材で外装して、固体電解コンデンサを得た。

【0060】このようにして作製した実施例 6～8 および比較例 7～9 の固体電解コンデンサの等価直列抵抗 (ESR) の測定した。その結果をドーパントの種類と共に表 5 に示す。

【0061】

【表 5】

	ESR	導電性高分子のドーパント
実施例 6	30 mΩ以下	メトキシベンゼンスルホン酸
実施例 7	30 mΩ以下	エトキシベンゼンスルホン酸
実施例 8	30 mΩ以下	メトキシナフタレンスルホン酸
比較例 7	> 30 mΩ	p-トルエンスルホン酸
比較例 8	> 30 mΩ	分岐型ドデシルベンゼンスルホン酸
比較例 9	> 30 mΩ	ナフタレンスルホン酸

【0062】表5に示すように、実施例6～8の固体電解コンデンサは、比較例7～9の固体電解コンデンサに比べて、ESR値が小さかった。

【0063】すなわち、メトキシベンゼンスルホン酸をドーパントとする導電性高分子を固体電解質として用いた実施例6の固体電解コンデンサ、エトキシベンゼンスルホン酸をドーパントとする導電性高分子を固体電解質として用いた実施例7の固体電解コンデンサおよびメトキシナフタレンスルホン酸をドーパントとする導電性高分子を固体電解質として用いた実施例8の固体電解コンデンサは、p-トルエンスルホン酸をドーパントとする導電性高分子を固体電解質として用いた比較例7の固体電解コンデンサ、分岐型ドデシルベンゼンスルホン酸を*

*ドーパントとする導電性高分子を固体電解質として用いた比較例8の固体電解コンデンサ、ナフタレンスルホン酸をドーパントとする導電性高分子を固体電解質として用いた比較例9の固体電解コンデンサに比べて、ESRが低く、高温・高湿条件下における特性の信頼性が高かった。

【0064】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、導電性が優れ、かつ耐熱性が優れた導電性高分子を提供することができ、また、その導電性高分子を固体電解質として用いて高温・高湿条件下における信頼性の高い固体電解コンデンサを提供することができた。

フロントページの続き

(72)発明者 北村 耕平
大阪市大正区船町1丁目3番47号 テイカ
株式会社内

Fターム(参考) 4J032 BA03 BA04 BA13 BA14 BB01
BB03 BB04 BB05 BC02 BC21
BC32 CG01
4J043 PA02 QB02 XA21 XA34 XB13
YB05 YB38 ZA44 ZB47 ZB49